

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251630

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51) Int.Cl.^a
C 0 9 K 9/02
G 0 3 C 1/73
// C 0 7 D 333/08
333/12
521/00

識別記号
5 0 3

F I
C 0 9 K 9/02
G 0 3 C 1/73
C 0 7 D 333/08
333/12
521/00

審査請求 未請求 特求項の数 3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-53022

(22)出願日 平成9年(1997)3月7日

(71)出願人 591001514
入江 正浩
福岡県福岡市早良区宝見4丁目24番 25-
706号
(72)発明者 入江 正浩
福岡県福岡市早良区宝見4丁目24番25-
706号
(74)代理人 弁理士 長谷川 嘉司

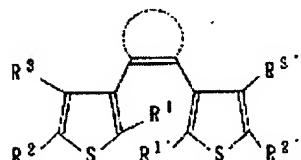
(54)【発明の名称】 微結晶性フォトクロミック材料

(57)【要約】

【課題】 可視域において透明で、変化量の十分に大きなフォトクロミック材料を提供する。

【解決手段】 下記の分子構造をもつジアリールエテンからなる可視域透明性微結晶性フォトクロミック材料。

【化1】



(ここで、R¹、R^{1'}はメチル基、R²、R^{2'}は水素原子、メチル基もしくは置換されていてもよいフェニル基、R³、R^{3'}は水素原子もしくはメチル基を示す。)

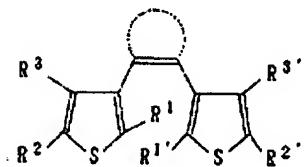
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘテロラジ環をアリール部にもつジアリールエテンからなる可視域透明微結晶性フォトクロミック材料。

【請求項2】 ヘテロラジ環として、ピロール、チオフェン、フランあるいはセレノフェンをもつジアリールエテンからなる可視域透明性微結晶性フォトクロミック材料。

【請求項3】 下記の分子構造をもつジアリールエテンからなる可視域透明性微結晶性フォトクロミック材料。
【化1】



(ここで、R¹、R^{1'}はメチル基、R²、R^{2'}は水素原子、メチル基もしくは置換されていてもよいフェニル基、R³、R^{3'}は水素原子もしくはメチル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可視域で透明性を有するフォトクロミック材料に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトクロミック材料とは、光の作用により状態の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料を言う。フォトクロミック材料は、その光異性化に伴い光吸収係数、屈折率あるいは誘電率を可逆的に変える。これらの光物理変化が、光メモリ媒体あるいは光スイッチ素子などの光機能材料へ応用されている。これらの目的的ため、繰り返し耐久性をもちなおかつ熱不可逆なフォトクロミック分子（ジアリールエテン、フルギド）の開発がすすめられてきた。現在ジアリールエテン分子については、十分の繰り返し耐久性、熱不可逆性をもつものが得られている（M. Irie, Pure Appl. Chem. 68 (1996) 1367）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの分子を光メモ

リ媒体あるいは光スイッチ素子へ応用する際には、吸光度あるいは屈折率が光照射により大きく変化することが要求される。しかし、これまでのフォトクロミック材料はいずれもフォトクロミック分子を高分子媒体へ分子分散させたものであるため、フォトクロミック分子の濃度を上げることが困難で、十分の変化量を得ることができないと言う欠点をもつ。

【0004】

【課題を解決するための手段】吸光度あるいは屈折率を大きく光変化させるには、2つの方法が考えられる。1つは、分子自身の吸光係数あるいは異性化に伴う屈折率変化を上げることであり、もう一つは、高分子媒体中の分子分散濃度を上げることである。前者の方法として、強い電子供与基をもつ分子の合成が試みられており、2万程度の吸光係数をもつジアリールエテン分子が報告されている（M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, J. Org. Chem. 60 (1995) 8305）。本発明では、後者の方法を採用した。即ち、本発明は、ヘテロラジ環をアリール部にもつジアリールエテンからなる可視域透明微結晶性フォトクロミック材料に存する。本発明の微結晶性フォトクロミック材料は、次のようにして製造することができる。

【0005】極微小結晶（粒子径400nm以下）を水系において作製すると共に、その微結晶を水溶性高分子に高濃度分散させフォトクロミック薄膜とした。この薄膜は、粒子径が小さいため可視域透明性をもち、また高濃度に分散していることから吸光度変化が大きく（感度が良い）、さらに結晶状態においてフォトクロミック反応することから繰り返し耐久性に優れている。

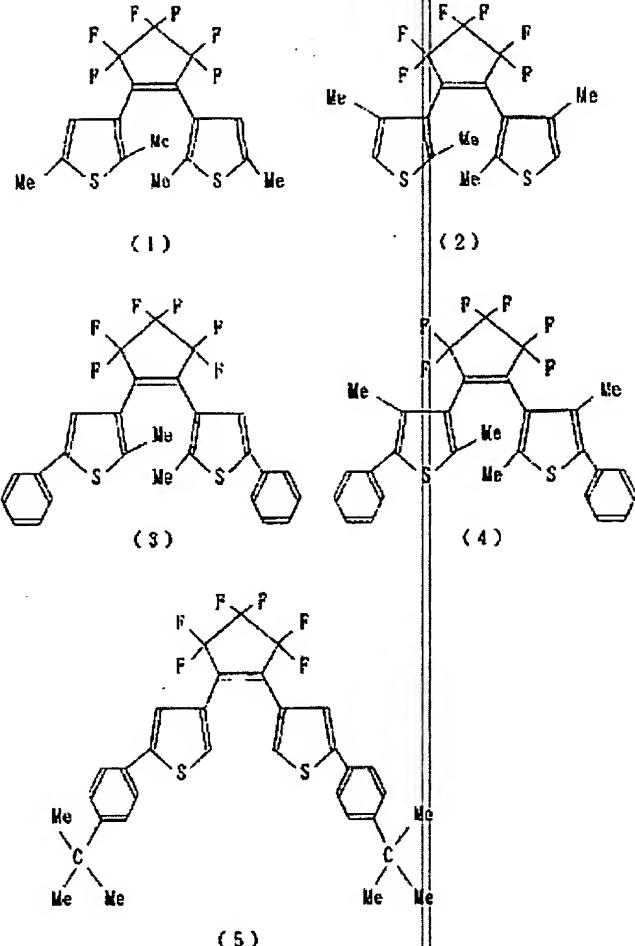
【0006】

【発明の実施の形態】次に本発明を詳しく説明する。フランあるいはチオフェン環などの芳香族性の小さいヘテロラジ環をアリール基としてもつジアリールエテンは、熱不可逆フォトクロミック反応性を示す。多くのジアリールエテンは、結晶状態においてフォトクロミック反応性を示さないが、下記のジアリールエテンは結晶状態においてもフォトクロミック反応性を示す。

【0007】

【化2】

BEST AVAILABLE COPY



【0008】これらを、光メモリ、光表示、光スイッチなどのオプトエレクトロニクス材料へ用いるには、高濃度に高分子媒体に分散し、なおかつ透明性を保つことが要求される。また、繰り返し耐久性も高いことが必須条件である。これまででは、高分子媒体へ分子分散させる方法がとられてきた。すなわち、ジアリールエテンおよび高分子の共通溶媒へ、それぞれを溶解、混合の後、キャスト法あるいはスピンドルコート法により薄膜を作製してきた。このような分子分散の場合では、含有濃度を上げると色素会合、析出が起こりフォトクロミック反応が著しく阻害（反応量子収率の低下）された。また、繰り返し耐久性の低下が認められた。これらの欠点を解決する方法として、結晶状態でフォトクリミック反応するジアリールエテンを用いることが提案されている（特願平8-1592号）が、透明性のある単結晶あるいは、多結晶を得ることが困難であり透明性を必要とする分野への応用はできなかった。本発明では、それらの困難が解決できる。

【0009】可視域透明性を得るには、粒子径が400 nm以下であることが要求される。溶媒からの再結晶で得られる微結晶を粉碎することではこのような微結晶を得ることは非常に困難である。このことは、水中でジア

リールエテン微結晶を急速析出させることで解決できる。ジアリールエテンを、水と相溶する溶媒、例えば低級アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルに溶解し（ $1 \sim 10^{-5}$ M）、注射針から強力に攪拌した水に注入し、微結晶が得られる。このままでは、粒子径に揃がりがあり可視域に散乱性があり濁っている。この微結晶水溶液を精密汎過膜（0.5-0.1 μm）を通過させ、可視域透明性のある微結晶が得られる。この水溶液は、400 nm 以上の波長では散乱性を持たない。

【0010】更に、この微結晶を高濃度に含む高分子薄膜を次のように作製した。水溶性高分子、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルビケイドンの水溶液を作製し、上記可視域透明性をもつジアリールエテン微結晶含有水溶液と混合し、その混合溶液をキャスト法あるいはスピンドルコート法を用いて高分子薄膜を作製した。この高分子薄膜は、粒子径が小さいため、可視域透明性をもち、また高濃度に分散していることから吸光度変化が大きく（感度が良い）、さらに結晶状態においてフォトクロミック反応することから繰り返し耐久性に優れていることが認められた。

[0011]

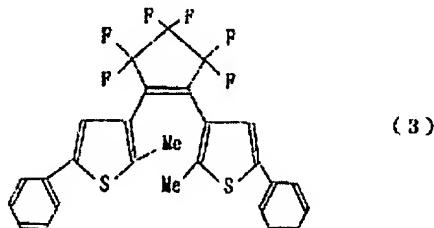
【実施例】

実施例1

下記のジアリールエテン(3)をエタノールに溶解($1 \times 10^{-2} M$)し、その溶液 $0.1 m l$ を、強力に攪拌した水 $10 m l$ にマイクロ注射器を用いて注入した。その後、それぞれを①そのまま(図1)、② $0.2 \mu m$ フィルター透過後(図2)および③ $0.2 \mu m$ フィルター透過後(図3)の水溶液の吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルは、紫外光照射前(実線)および紫外光照射後(点線)に測定した。

【0012】

【化3】



【0013】フィルターを透過させない前は、 $700 nm$ にまで光散乱が認められ溶液は濁っていた。しかし、 $0.2 \mu m$ フィルター透過後は $400 nm$ 以上に散乱は認められず、可視域透明性を持っていた。

【0014】実施例2

可視域透明性微結晶のフォトクロミック反応性をヘキサン溶液系と比較した。実施例1と同様の化合物のヘキサン溶液中のフォトクロミック反応に伴う吸収スペクトル変化(図4)と、微結晶状態での変化(図5)とを示す。両者は、同様のスペクトル変化を示した。閉環反応および開環反応の量子收率をヘキサン中と微結晶で比較した。

【0015】

【表1】

量子收率の比較

	$\phi_0 \rightarrow c$	$\phi_c \rightarrow 0$
Solution	0. 68	0. 013
Crystal	0. 17	0. 012

$\phi_0 \rightarrow c$: 閉環量子收率

$\phi_c \rightarrow 0$: 開環量子收率

【0016】両者には、それほど差は認められなかった。

【0017】実施例3

実施例1の微結晶水溶液を $0.2 \mu m$ フィルターに透過させたものと、ポリビニルアルコール水溶液(1 wt %)とを混合して、キャスト法により厚さ $500 \mu m$ 高分子薄膜を作製した。この高分子薄膜は、可視域透明性($500 nm$ での透過率95%以上)を持ち、紫外光照射により青く変色し、可視光($> 500 nm$)照射により青色は退色した。着色/退色を1万回繰り返しても、劣化は認められなかった。

【0018】実施例4

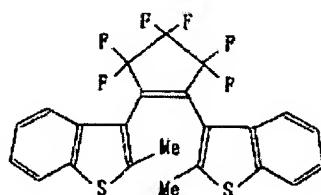
化合物(1)、(2)、(4)、(5)についても、実施例1と同様に水中において可視域透明性微結晶を作製した所、いずれもヘキサン溶液中と同様のフォトクロミック反応性を示した。また、ポリビニルアルコールへ、実施例3同様に分散させた所、同様のフォトクロミック反応性を示した。

【0019】比較例

下記のジアリールエテンを実施例1と同様にエタノールに溶解し、そのエタノール溶液($1 \times 10^{-2} M$ 、 $0.1 m l$)を攪拌した水 $10 m l$ に注入して、微結晶を作製した。このジアリールエテンでは、微結晶フォトクロミック反応は認められなかった。

【0020】

【化4】



【0021】

【発明の効果】本発明により、可視域において透明で変化量の十分に大きいフォトクロミック材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のフィルターで済過する前の吸収スペクトル

【図2】実施例1の孔径 $1.0 \mu m$ のフィルターで済過したときの吸収スペクトル

【図3】実施例1の孔径 $0.2 \mu m$ のフィルターで済過したときの吸収スペクトル

【図4】実施例2のヘキサン溶液中の吸収スペクトル

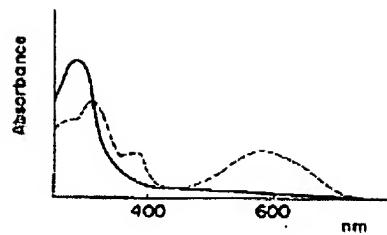
【図5】実施例2の微結晶での吸収スペクトル。

BEST AVAILABLE COPY

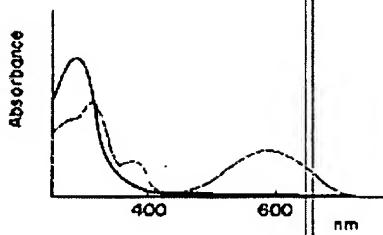
(5)

特開平10-251630

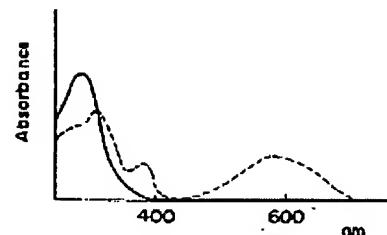
【図1】



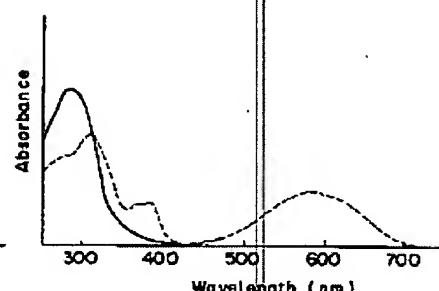
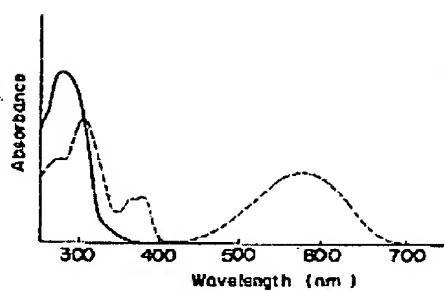
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY